

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 41/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132100.8

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1346707A

[22] 申请日 2001.11.2 [21] 申请号 01132100.8

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市枫林路 354 号

[72] 发明人 吕 龙 胡里清 张卫星

李 伟 何 妍 王 毅

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

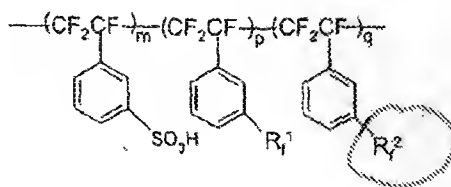
代理人 邬震中

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂、合成方法及其用途

[57] 摘要

本发明是一种新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂、合成方法和用途。此树脂由三种不同取代基的三氟苯乙烯单体共聚而成，该树脂的重均分子量为 20 万~200 万，数均分子量为 10 万~50 万，分散系数在 1.5~4.5，离子交换容量为 1.5~3.5 mmolH⁺SO₄⁻/g(树脂)。此树脂可以用来制备质子交换膜燃料电池用质子交换膜。所述树脂的高分子结构式如上所示：其中 R₁¹ = H 或 C₆F₅，R₂² = (CF₂CF₂)_nOCF₂CF₂SO₃H, y = 1, 2, 3, 4, 5 或 6, n = 1, 2, 3 或 4, m: p: q = 39.2~7.2: 9.8~1.8: 1。



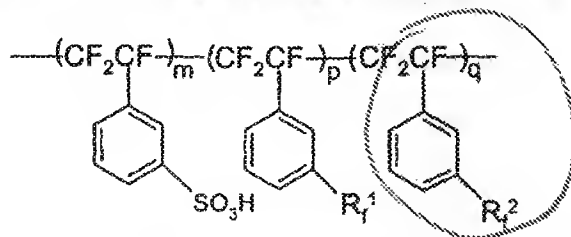
see p. 1-16

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

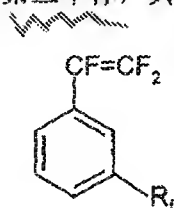
权 利 要 求 书

1、一种如下高分子结构式的新型聚三氟苯乙烯类 质子交换树脂:



其中 $R_1 = H$ 或 C_6F_{2y+1} , $R_2 = (CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_3H$, $y = 1, 2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n = 1, 2, 3$ 或 4 , $m : p : q = 39.2 \sim 7.2 : 9.8 \sim 1.8 : 1$ 。

2、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂,其特征是所述的树脂含有如下结构式表示的第三单体,其摩尔含量为 2~10%:



其中 $R_1 = (CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_3H$, $n = 1, 2, 3$ 或 4 。

3、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂,其特征是所述树脂的数均分子量为 20 万~200 万。

4、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂,其特征是所述树脂的离子交换容量为 $1.5 \sim 3.5 \text{ mmolH}^+ / (\text{g 树脂})$ 。

5、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂,其特征是所述树脂的离子交换容量为 $2.2 \sim 2.5 \text{ mmolH}^+ / (\text{g 树脂})$ 。

6、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂的合成方法,其特征是通过下述反应制备:

1) 单体的聚合

在引发剂和乳化剂存在下进行自由基聚合,采用 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, $R_1\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 和 $R_2\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 作为聚合单体,上述单体的摩尔比为 $39.2 \sim 7.2 : 9.8 \sim 1.8 : 1$;聚合反应温度为 $30 \sim 70^\circ\text{C}$;聚合反应时间为 $40 \sim 100$ 小时;所述的引发剂是过硫酸钾,其和三氟苯乙烯的摩尔比为 $2 \sim 5 : 1000$;乳化剂为 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{Cl}$,其和三

氟苯乙烯的摩尔比是 1: 6~14, 其中 $y=1, 2, 3, 4, 5$ 或 6, $n=1, 2, 3$ 或 4;

2) 聚合物的磺化

将上述聚合物溶于二氯甲烷中, 在剧烈搅拌下加入磺化剂进行磺化反应, 磺化剂为磷酸三乙酯和三氧化硫和二氯甲烷的混合溶液, 磺化反应时聚合物中 TFS、磷酸三乙酯和三氧化硫摩尔比为 8~16: 1: 4, 磺化时间 30 分钟~1.5 小时, 磺化反应温度为 30~60°C;

3) 磺化聚合物的水解

上述磺化聚合物在 10~50% 的一价金属氢氧化物的水溶液中水解, 得到一价金属离子交换树脂, 水解温度 60~80 °C, 水解 4~8 小时;

4) 磺化聚合物的 H⁺交换

将上述水解后的离子交换树脂放在 0.5~10mol/L 的 H_2SO_4 进行 H⁺交换 15~30 小时, 即制得质子交换树脂;

7、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂的用途, 其特征是用于制备燃料电池用的质子交换膜。

说明书

聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂、合成方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂，合成方法以及以此树脂制成质子交换膜燃料电池用质子交换膜的用途。

背景技术

近几十年来，燃煤火力发电排放的烟气和燃油汽车尾气给大气造成的污染已成为世界性环境问题，研究能源优化利用和洁净能源开发是 21 世纪能源与环境可持续发展战略的重要组成部分，也是 21 世纪世界经济发展的基础。

氢能具有清洁和取之不尽的优点而被称为 21 世纪的主流能源。质子交换膜燃料电池是利用氢能发电的极佳装置。其有操作温度低、启动快、结构简单、性能好、寿命长及无腐蚀性等一系列优点因而在小型移动电源，特别是在电动车上有着巨大的潜在应用前景，是燃料电池研究的热点。国外预计质子交换膜燃料电池电动车将于 2008 年商业化。

质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心之一。目前世界上主要采用的是美国杜邦公司在 1966 年研制成功的并已商业化的 Nafion® 系列全氟质子交换膜 (U.S. Patent: 3,282,875 [1966])。此外还使用的全氟质子交换膜有日本旭硝子公司研制的 Flemion® 膜和日本旭化成公司研制的 Aciplex® 膜。以上三种全氟质子交换膜都是由含有不同长功能侧链的全氟质子交换树脂制成的。Dow 化学公司在 80 年代初研制成含较短功能侧链的 Dow® 全氟质子交换膜 (U.S. Patent: 4,358,412 [1982])。虽然其性能比 Nafion®、Flemion® 和 Aciplex® 膜好，但是其树脂单体合成更复杂，成本更贵，而且寿命不及长侧链膜，这限制其应用前景。

全氟质子交换膜的树脂制备复杂，成本高，并且不易降解，因此目前在世界上有许多公司和研究单位在开发部分含氟质子交换树脂以期降低成本。加拿大 Ballard 公司研制成部分含氟质子交换树脂并由此制成其第三代质子交换膜，树脂主要成分是三氟苯乙烯和其生物物的共聚物 (U.S. Patent: 5,422,411 [1995]; 5,498,639 [1996]; 5,602,185 [1997]; 5,684,192 [1997]; 5,773,480 [1998])。由此

类树脂制成的膜其优点是具有较高的离子交换容量和水含量，组装成燃料电池测试表明其性能比全氟质子交换膜好，但是其较差的机械强度和膜在脱水时发脆都限制其长时间使用，而且树脂单体合成成本也是较高的。

此外，一些研究者认为某些主链上具有芳香环的聚合物适合于制备质子交换膜燃料电池用质子交换膜。譬如：聚苯并咪唑磷酸树脂、聚醚砜磷酸树脂、聚醚醚酮磷酸树脂以及聚苯硫醚磷酸树脂等。但大多未见其有在质子交换膜燃料电池上性能测试结果的报道。

降低质子交换膜厚度有利于提高性能和降低成本，但是膜的机械强度限制厚度的进一步降低。Gore 公司在 80 年代初研制成 Gore-tex® 复合膜，其是将 Nafion® 树脂填充在聚四氟乙烯多孔膜中。虽然四氟乙烯的存在降低膜的导质子能力，但其优异的机械强度可使膜做得更薄从而降低膜电阻、改善膜的水分布，而且成本也大大降低。复合膜研究成了当今质子交换膜燃料电池用质子交换膜研究的热点。Ballard 公司也研究将其树脂填充在聚四氟乙烯多孔膜中制备复合膜（U.S. Patent: 5,985,942 [1999]）。

以上各种质子交换膜燃料电池用质子交换膜除 Nafion® 膜外都没有商业化。研究合适的树脂并降低成本和改善制膜工艺以适应大规模应用的研究仍在继续。吕龙等与本发明同日申请的“三氟苯乙烯类含氟单体，合成方法和用途”发明专利为完成本发明提供了可能。

发明目的

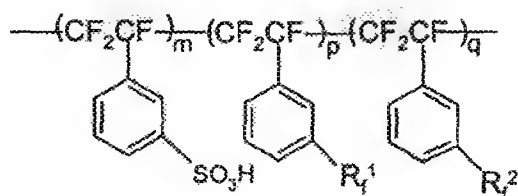
本发明目的是提供一种质子交换膜燃料电池用的成本低但性能佳的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂。

本发明另一目的是提供一种上述新型聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂的合成方法。

本发明目的还提供一种研制用上述树脂制备燃料电池用质子交换膜的用途。

发明内容

本发明提供一种新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂。该树脂系由三种不同结构的三氟苯乙烯类单体聚合而成。从三氟苯乙烯类单体出发，经过单体聚合，聚合物磺化、水解和 H⁺ 交换，制得了具有以下结构的聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂，其结构式如下：



其中 $R_1^1 = \text{H}$ 或 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$, $y = 1, 2, 3, 4, 5$ 或 6 , 如 H 、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 或 C_6F_{13} 等; $R_1^2 = (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $n = 1, 2, 3$ 或 4 , 如 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 或 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等;
 $m : p : q = 39.2 \sim 7.2 : 9.8 \sim 1.8 : 1$ 。

质子交换树脂制备步骤如下:

1. 单体的合成

1) 三氟苯乙烯单体 (TFS) 的合成

从易得的三氟溴乙烯出发, 将其转化为锌试剂 $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$, 在催化剂和助催化剂的作用下碘苯与 $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$ 发生偶联反应, 制得三氟苯乙烯单体 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ (TFS)。其中催化剂和助催化剂可以是 $\text{Pd}(\text{dba})_3/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_3/\text{POPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{POPh}_3$ 和 $\text{PdCl}_2/\text{POPh}_3$ 等, $\text{dba} = \text{二亚苄基丙酮基}$ 、 $\text{OAc} = \text{醋酸基}$ 。

2) 间氟烷基三氟苯乙烯单体 (间- $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, $y = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 的合成

从碘苯出发, 在铜粉的作用下, 与 $\text{I}-\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ ($y = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 反应得到相应的氟烷基苯, 再经硝化, 还原, 重氮化和碘化, 得到相应的间氟烷基碘苯, 然后在在催化剂和助催化剂的作用下与三氟乙烯基锌试剂进行偶联反应, 得到相应的间氟烷基三氟苯乙烯单体 ($m-\text{C}_y\text{F}_{2y+1}-\text{PhCF}=\text{CF}_2$)。

3) 间位 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 取代的三氟苯乙烯单体的合成

从碘苯出发, 在铜粉的作用下, 与 $\text{I}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 反应得到相应的氟烷基苯, 再经硝化, 还原, 重氮化, 碘化得到相应的间位 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 取代的三氟烷基碘苯, 然后在催化剂和助催化剂的作用下与三氟乙烯基锌试剂进行偶联反应, 得到相应的间位取代的三氟苯乙烯单体 $m-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}-\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 。

2. 单体的聚合

选用乳液聚合体系, 采用三氟苯乙烯 ($\text{PhCF}=\text{CF}_2$), $m-\text{R}_1^1\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 和 $m-\text{R}_1^2\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 间三氟苯乙烯衍生物作为聚合单体进行自由基聚合, 聚合最好在氮气

保护下进行。上述单体 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, $m\text{-R}_1^1\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 和 $m\text{-R}_1^2\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的摩尔比依次为 39.2~7.2: 9.8~1.8: 1。聚合反应温度为 30~70°C; 聚合反应时间为 40~100 小时; 引发剂为过硫酸钾, 其和 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的摩尔比为 2~5: 1000; 乳化剂为 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{Cl}$, 其和 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的摩尔比是 1: 6~14。其中 $\text{R}_1^1=\text{H}$ 或 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$, $y=1, 2, 3, 4, 5$ 或 6; $\text{R}_1^2=(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $n=1, 2, 3$ 或 4。

3. 聚合物的磺化

将聚合物溶于二氯甲烷中, 在剧烈搅拌下加入磷酸三乙酯和三氧化硫的二氯甲烷的混合溶液进行磺化反应。通过水解, 酸化即制得质子交换树脂。聚合物的离子交换容量也可通过控制磺化时三氧化硫的磺化量来控制。磺化反应中, 上述聚合物以其含有的 TFS 计量, TFS、磷酸三乙酯和三氧化硫的摩尔比为 8~16: 1: 4, 磺化时间 30 分钟~1.5 小时, 磺化反应温度为 30~60°C。

4. 磺化聚合物的水解

磺化聚合物在 10~50% 的一价金属的氢氧化合物水溶液中水解, 得到一价金属离子交换树脂。水解温度 60~80°C, 水解 4~8 小时。所述的一价金属可以是 Li、Na、K 等。此类树脂均可和硫酸进行 H^+ 交换制得质子交换树脂。

5. 磺化聚合物的 H^+ 交换

将水解后的上述离子交换树脂放在 0.5~10mol/L 的 H_2SO_4 进行 H^+ 交换 15~30 小时。即制得质子交换树脂。

本发明的质子交换树脂可以用如下两种方法制备制备质子交换膜: 流延法制备单一膜和减压填充法制备复合膜。

1. 流延法制备单一膜

将本发明的新型质子交换树脂配成 20~60% 的在有机溶剂中溶液, 将此溶液在流延成膜台上流延, 温度控制在 30~80°C。等溶剂挥发完后, 喷水, 起膜, 即制得单一膜。

2. 减压填充法制备复合膜

在一密封容器内盛浓度为 5% 的上述新型质子交换树脂的有机溶剂溶液, 将厚度为 20~70 微米的多孔聚四氟乙烯薄膜绑在用聚四氟乙烯制成的撑圈上, 然后放到溶液中, 下面垫上玻璃薄片, 好使聚四氟乙烯膜接触不到液面。真空泵将密封容器内压力维持在绝压 30~100mmHg, 轻轻晃动密封容器使撑圈从玻璃片

上划下,从而使膜浸入到溶液中。膜很快就变得透明。恢复到常压,浸泡1小时,然后取出,凉干。

上述的有机溶剂可以是甲醇、甲苯、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和N-甲基吡咯烷酮(DMP)等溶剂中

本方法可以比较容易的制备各种性能差异的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂。新型聚三氟苯乙烯树脂本身含氟碳链结构决定了它有良好的热稳定性、化学惰性以及优良的机械性能,包括抗拉强度和撕裂强度。同时其具有的和 Nafion[®]树脂相似的功能化 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{F}$ 边链使它具有比聚三氟苯乙烯优良的导质子能力,同时进一步改善了聚合物的结晶性。由于磺化树脂在有机溶剂中,具有良好的溶解能力,这使得此树脂可流延制得单一膜;也可将其溶液浸泡多孔薄膜制得复合膜。

附图说明

附图1是由单一膜组装成的单电池的极化曲线,图中曲线分别对应 SP_3 、 SP_6 和 SP_{131} 树脂制备的单一膜;附图2是由 SP_6 树脂制备的复合膜组装成的单电池的极化曲线。极化曲线可以说明此类树脂的电化学性能。极化曲线的纵坐标为单电池的电压,单位为伏特(V);横坐标为单电池的电流密度,单位为安培每平方厘米(A/cm^2)。单电池的测试条件为:电池温度=75℃;氢气入口压力=0.10MPa,空气入口压力=0.12 MPa。

具体实施方式

下述实施例将对本发明作进一步的详细描述,但本发明不限于这些具体实例。实例1-6描述了各种单体的制备;实例7-14描述了各种聚合物的制备和磺化;实例15-16描述了磺化聚合物的水解和 H^+ 交换;实例17-19描述了燃料电池用复合膜和三合一电极的制备以及测试。

实施例1 三氟苯乙烯单体的合成

在10L的反应瓶中通氮气30分钟后,加入4.8kg DMF,继续通氮气30分钟,在搅拌下加入645g 锌粉。水浴加热至50℃后,通入 $\text{BrCF}=\text{CF}_2$,以成滴速度为限,大约耗时4小时。冷却反应液至室温,加入48g Ph_3P 和33g $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$,

搅拌加热到 55°C，停止加热，分批加入碘苯，第一批加 300g，以后逐次当反应升温又降温到 60°C 时加入，大约 2 小时加完。反应温度控制在 60°C，搅拌过夜。然后减压蒸出单体和部分 DMF，加入等量的冰水到蒸出液，摇匀，分层，下层油状物即为 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 单体，重新减压蒸出三氟苯乙烯单体，产率 80%，GC 纯度 99%。

实施例 2 $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在一升的三颈瓶中，通氮气 1 小时。机械搅拌下加入 1.5kg DMF，384g 铜，939g $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，306g $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ，120°C 加热回流搅拌 24 小时。过滤反应液，乙醚萃取残留固体，合并滤液。50°C 下用水泵减压抽去 DMF 及其他杂液。100°C 左右收集产品，产量 626g，产率 72%，纯度 98%。

实施例 3 间- NO_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在一升的三颈瓶中加入 137.6g $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，冰水浴，机械搅拌下加入 19ml 的发烟硝酸和 40ml 的浓硫酸的混酸。控制反应温度在 45°C。第二天反应结束后，将反应液倒入冰水中，乙醚萃取有机层，用 NaHCO_3 溶液洗至中性，再用无水 MgSO_4 干燥，最后减压蒸出产品，产量 134g，产率 90%。

实施例 4 间- NH_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在 250ml 的三颈瓶中加入 41g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 37ml 浓 HCl，在 15 分钟内加入 25g 间- NO_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，70°C 下反应 1 小时，然后冷却过夜。过滤反应液，滤液用 NaOH 溶液中和，乙醚萃取，减压蒸出产品，产量 19.8g，产率 84%。

实施例 5 间-I- $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在 500ml 的三颈瓶中加入间- NH_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 10ml 浓 HCl 成盐，冰浴冷却机械搅拌下滴入 3g NaNO_2 饱和溶液，半小时后加入 6.6g KI 饱和溶液，剧烈搅拌 1 小时。加入乙醚分出有机层，用 NaHCO_3 溶液中和，干燥后减压蒸馏出产品，产量 13g，产率 55%。

实施例6 间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂的合成

在 250ml 的反应瓶中通氮气 30 分钟, 然后加入 80 ml DMF, 继续通氮气 30 分钟, 在搅拌下加入 25g CF₂=CFZnBr、0.32g Ph₃P 和 0.22g Pd₂(dba)₃, 搅拌加热到 55°C, 加入 10g 间-I- Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F, 搅拌过夜。减压蒸出单体和部分 DMF, 加入等量的冰水到蒸出液, 摇匀, 分层。下层油状物即为 TFS 单体。重新减压蒸出间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF 单体, 产量 4.2g, 产率 45%。

实施例7 PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂和

m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂的聚合

3L 三口烧瓶通 N₂ 30 分钟, 然后加入 1050ml 水和 19g n-C₁₂H₂₅NH₂Cl 乳化剂, 继续通氮气 1 小时; 加热至 50°C, 恒温电磁搅拌; 称取 119g PhCF=CF₂, 43g m-CF₃-PhCF=CF₂ 和 30g 的 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ (三元体系的比例可以调节) 加入烧瓶中, 最后加入 1.45g 引发剂过硫酸钾, 反应 72 小时; 将聚合后的产物倒入氢氧化钠溶液中, 机械搅拌, 进行破乳, 大约需 10—15 分钟; 布氏漏斗过滤溶液, 先用蒸馏水将产物洗至中性, 然后用甲醇清洗残留的水和低分子量物质, 抽干; 真空烘箱 60°C 烘 24 小时, 得最终产物。聚合产率为 88.9% 以上。树脂编号为 NS-P₃。其特性粘度 $\eta = 1.336$, 重均分子量 $M_w = 23.3$ 万, 数均分子量 $M_n = 11.5$ 万; 分散系数 $D = M_w/M_n = 2.03$ 。

调节 PhCF=CF₂ 和 m-CF₃-PhCF=CF₂ 的不同重量比例, 聚合反应结果如表一所示:

表一、PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂ 和 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂

聚合反应的反应结果表

编号	M ₁ : M ₂ (w/w)	产量 (g)	产率	核磁 (TFS:m-TFS)	η	分子量 ($\times 10^{-3}$)		
						^b M _w	^c M _n	^d D
NS-P ₃	119:43	—	—	3.8:1	0.625	3.81	1.15	3.31
NS-P ₄	80:29	82	75.2%	4.23:1	0.784	5.21	1.76	2.96
NS-P ₅	119:43	139	85.8%	3.53:1	1.067	11.35	3.09	3.67
NS-P ₆	99:36	120	88.9%	—	1.220	—	—	—
NS-P ₇	119:43	141	87.0%	4.97:1	1.114	2.00	0.84	2.39

NS-P ₉	119:43	138	85.2%	3.75:1	1.556	2.29	1.12	2.06
NS-P ₁₁	119:43	129	79.6%	7.9:1	1.676	2.05	1.05	1.94
NS-P ₁₂	119:43	146	90.1%	4.06:1	1.490	13.71	4.20	3.27
NS-P ₁₃	119:43	146	90.1%	3.57:1	1.597	17.31	4.85	3.57
NS-P ₁₄	119:43	142	87.7%	4.43:1	1.867	18.43	4.98	3.71
NS-P ₁₅	92:33	123	99%	3.9:1		14.47	3.60	4.02

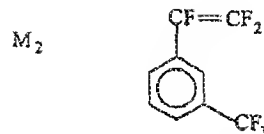
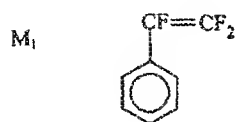
a、聚合产物溶于甲苯中,30°C 恒温水浴;

b、Mw 是重均分子量;

c、Mn 是数均分子量;

d、D 为分散系数即 M_w/M_n ;

e、



实施例 8 PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂ 和

m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 聚合产物的磺化

首先将 15g NS-P₈ 聚合物溶于 130 ml 二氯甲烷中, 加入到磺化反应器中搅拌溶解; 在剧烈搅拌下加入 10g 磷酸三乙酯, 8.7 ml 三氧化硫和 22 ml 二氯甲烷的混合溶液, SO₃ 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1; 约 5 分钟加完, 然后加热回流 1 小时; 过滤, 用 100ml 氯仿洗涤, 最后用去离子冰水冲洗至中性; 磺化产物干燥保存, 磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 2.1 mmolH⁺SO₄⁻/(g 树脂), 含水率为 70%。磺化树脂编号为 S-P₈。

调节 SO₃ 和 PhCF=CF₂ 的比例, 磺化反应结果如表二所示:

表二、PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂ 和 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 聚合产物的磺化结果表

聚合物	η	TFS: m- TFS	编号	聚合 物投 量	SO ₃ : TFS	产 量	离子交 换容量 mmolH ⁺ SO ₄ ⁻ /(g 树 脂)	含水率
NS-P ₃	0.625	3.8:1	S-P ₃	75g	2.5:1	110	2.38	59~66%
NS-P ₄	0.784	4.23:1	S-P ₄	75g	2.47:1	104	2.35	65~72%

NS-P ₅	1.067	3.53:1	S-P ₃₁	130g	2.45:1	—	2.92	56~66%
NS-P ₇	1.114	4.97:1	S-P ₇₁	15g	2:1	16.7	2.72	42~48%
			S-P ₇₂	15g	2.5:1	17.7	2.93	83~87%
NS-P ₉	1.556	3.75:1	S-P ₉₁	15g	1.8:1	15.8	1.80	29~34%
			S-P ₉₂	15g	2:1	18.2	2.07	40~47%
			S-P ₉₃	15g	2.5:1	17.8	1.90	28~32%
			S-P ₉₄	15g	3.5:1	19g	2.36	51~53%
NS-P ₁₂	1.490	4.06:1	S-P ₁₂₁	15g	2:1	15.8	1.96	63~104%
			S-P ₁₂₂	15g	2.5:1	18g	2.23	88~122%
			S-P ₁₂₃	15g	3:1	18.8	2.37	120%
NS-P ₁₃	1.597	3.57:1	S-P ₁₃₁	15g	2:1	16.6	2.15	58%
			S-P ₁₃₂	15g	2.5:1	17.2	2.38	101%
			S-P ₁₃₃	15g	3:1	17.3	2.33	77~83%
NS-P ₁₄	1.878	4.43:1	S-P ₁₄₁	15g	3:1			
			S-P ₁₄₂	15g	2.5:1	16.5	1.86	13~17%

实施例9 PhCF=CF₂、m- CF₃- PhCF=CF₂ 和

m-CF₂CF₂ OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的聚合反应

如实施例 7 所示的实验过程和反应条件, 以 m-CF₂CF₂ OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 代替 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 进行聚合反应。聚合产率为 90%。树脂特性粘度 $\eta = 1.216$, 重均分子量 $M_w = 20.1$ 万, 数均分子量 $M_n = 10.2$ 万; 分散系数 $D = M_w/M_n = 1.97$ 。

实施例10 PhCF=CF₂、m- CF₃- PhCF=CF₂ 和

m-CF₂CF₂ OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的磺化反应

如实施例 8 所示的实验过程和反应条件进行磺化反应, SO₃ 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1。磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 2.25 mmolH⁺SO₄'/(g 树脂), 含水率为 78%。

实施例11 PhCF=CF₂、m- C₆F₁₃- PhCF=CF₂ 和

m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的聚合反应

如实施例 7 所示的实验过程和反应条件, 以 m- C₆F₁₃- PhCF=CF₂ 代替 m- CF₃- PhCF=CF₂ 进行聚合反应。聚合产率为 82% 以上。树脂特性粘度 $\eta = 1.523$, 重均

分子量 $M_w=27.2$ 万, 数均分子量 $M_n=13.1$ 万; 分散系数 $D=M_w/M_n=2.07$ 。

实施例 12 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 和
 $m\text{-(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 的磺化反应

如实施例 8 所示的实验过程和反应条件进行磺化反应, SO_3 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1。磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 $2.21 \text{ mmolH}_2\text{SO}_4^{+}/(\text{g}$ 树脂), 含水率为 75%。

实施例 13 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 和
 $m\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 的聚合反应

如实施例 7 所示的实验过程和反应条件, 以 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 代替 $m\text{-CF}_3\text{-PhCF}=\text{CF}_2$, 以 $m\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 代替 $m\text{-(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 进行聚合反应。聚合产率为 86% 以上。树脂特性粘度 $\eta=1.301$, 重均分子量 $M_w=22.5$ 万, 数均分子量 $M_n=10.7$ 万; 分散系数 $D=M_w/M_n=2.10$ 。

实施例 14 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 和
 $m\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 的磺化反应

如实施例 8 所示的实验过程和反应条件进行磺化反应, SO_3 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1。磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 $2.14 \text{ mmolH}_2\text{SO}_4^{+}/(\text{g}$ 树脂), 含水率为 69%。

实施例 15 磺化聚合物的水解

将 10g 磺化聚合物 S-P₈₁ 加入到 20~40% 的 NaOH 或 KOH 溶液中水解 6 小时, 得到钠或钾离子交换树脂, 水解温度 60~70°C。

实施例 16 磺化聚合物的 H⁺交换

将实施例 15 水解后的离子交换树脂放在 1~6mol/L 的 H_2SO_4 进行 H⁺交换 24 小时, 即制得质子交换树脂。

实施例 17 流延法制备单一膜

将实施例 16 的新型质子交换树脂配成 20% 的 DMF 溶液，将此溶液在流延成膜台上流延，温度控制在 50℃。等溶剂挥发完后，喷水，起膜。膜厚度约 30~50 微米。

实施例 18 减压填充法制备复合膜

在一密封容器内盛将实施例 16 的质子交换树脂配成的浓度为 5% 的甲醇溶液。将厚度为 20~30 微米的多孔聚四氟乙烯薄膜绑在用聚四氟乙烯制成的撑圈上，然后放到溶液中，下面垫上玻璃薄片，好使聚四氟乙烯膜接触不到液面。真空泵将密封容器内压力维持在绝压 50mmHg，轻轻晃动密封容器使撑圈从玻璃片上划下，从而使膜浸入到溶液中。膜很快就变得透明。恢复到常压，浸泡 1 小时，然后取出，凉干。膜厚度约 30~50 微米。

实施例 19 电极制备和性能测试

1. 质子交换膜（单一膜和复合膜）预处理

将膜放在 10% 的 HCl 溶液中浸泡 4 小时以上，再在去离子水中浸泡 2 小时，然后在 60℃ 10% 的 HNO₃ 溶液中浸泡半小时，最后用去离子水洗涤至中性。

2. 三合一电极压制

将预处理后的质子交换膜夹在两张涂有催化剂的碳纸（上海神力科技有限公司提供，面积为 44.9cm²）中间，在 110℃ 和 $1.4 \times 10^5 \text{ N/cm}^2$ 下压制 2 分钟制得三合一电极。将其加上边框并组装成单电池进行测试。

3. 电池测试

单电池的测试条件为：

电池温度 = 75℃；氢气入口压力 = 0.10MPa，空气入口压力 = 0.12 MPa。

结果表明研制的质子交换树脂制成的质子交换膜在燃料电池中性能表现良好，成本低廉。

01-11-09

说明书附图

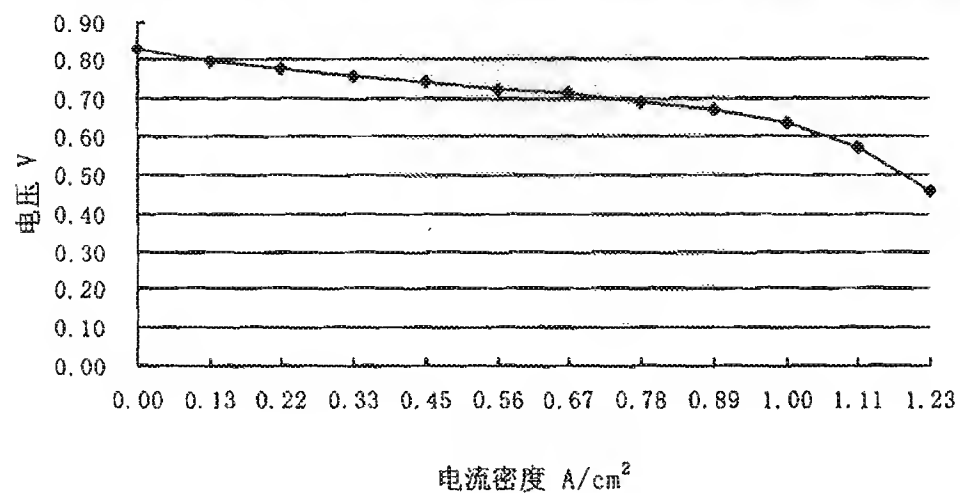


图 1

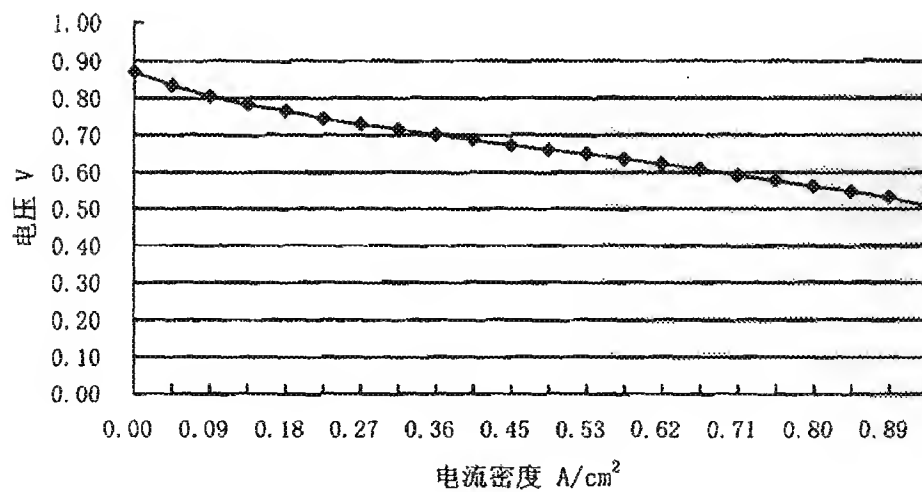


图 2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 41/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132100.8

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1346707A

[22] 申请日 2001.11.2 [21] 申请号 01132100.8

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市枫林路 354 号

[72] 发明人 吕 龙 胡里清 张卫星

李 伟 何 妍 王 毅

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

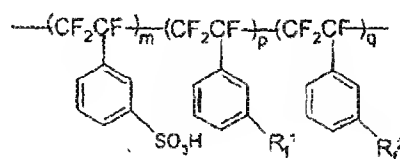
代理人 邬震中

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂、合成方法及其用途

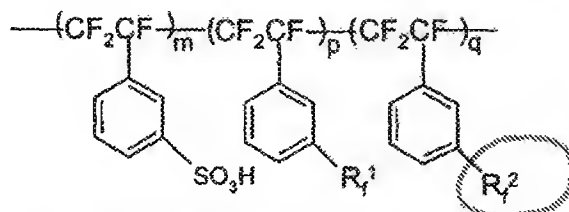
[57] 摘要

本发明是一种新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂、合成方法和用途。此树脂由三种不同取代基的三氟苯乙烯单体共聚而成,该树脂的重均分子量为 20 万~200 万,数均分子量为 10 万~50 万,分散系数在 1.5~4.5,离子交换容量为 1.5~3.5 mmolH⁺SO₃⁻/g(树脂)。此树脂可以用来制备质子交换膜燃料电池用质子交换膜。所述树脂的高分子结构式如上所示:其中 R₁¹=H 或 C₆F₅, R₁²=(CF₂CF₂)_nOCF₂CF₂SO₃H, y=1、2、3、4、5 或 6, n=1、2、3 或 4, m: p: q=39.2~7.2: 9.8~1.8: 1。



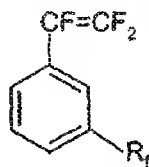
权 利 要 求 书

1、一种如下高分子结构式的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂：



其中 $R_1 = \text{H}$ 或 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$, $R_2 = (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $y = 1, 2, 3, 4, 5$ 或 6 , $n = 1, 2, 3$ 或 4 , $m : p : q = 39.2 \sim 7.2 : 9.8 \sim 1.8 : 1$ 。

2、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂，其特征是所述的树脂含有如下结构式表示的第三单体，其摩尔含量为 2~10%：



其中 $R_1 = (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $n = 1, 2, 3$ 或 4 。

3、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂，其特征是所述树脂的数均分子量为 20 万~200 万。

4、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂，其特征是所述树脂的离子交换容量为 $1.5 \sim 3.5 \text{ mmol HSO}_4^- / (\text{g 树脂})$ 。

5、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂，其特征是所述树脂的离子交换容量为 $2.2 \sim 2.5 \text{ mmol HSO}_4^- / (\text{g 树脂})$ 。

6、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂的合成方法，其特征是通过下述反应制备：

1) 单体的聚合

在引发剂和乳化剂存在下进行自由基聚合，采用 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $R_1^1\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 和 $R_1^2\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 作为聚合单体，上述单体的摩尔比为 $39.2 \sim 7.2 : 9.8 \sim 1.8 : 1$ ；聚合反应温度为 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ ；聚合反应时间为 $40 \sim 100$ 小时；所述的引发剂是过硫酸钾，其和三氟苯乙烯的摩尔比为 $2 \sim 5 : 1000$ ；乳化剂为 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{Cl}$ ，其和三

氟苯乙烯的摩尔比是 1: 6~14, 其中 $y=1, 2, 3, 4, 5$ 或 6, $n=1, 2, 3$ 或 4;

2) 聚合物的磺化

将上述聚合物溶于二氯甲烷中, 在剧烈搅拌下加入磺化剂进行磺化反应, 磺化剂为磷酸三乙酯和三氧化硫和二氯甲烷的混合溶液, 磺化反应时聚合物中 TFS、磷酸三乙酯和三氧化硫摩尔比为 8~16: 1: 4, 磺化时间 30 分钟~1.5 小时, 磺化反应温度为 30~60°C;

3) 磺化聚合物的水解

上述磺化聚合物在 10~50% 的一价金属氢氧化物的水溶液中水解, 得到一价金属离子交换树脂, 水解温度 60~80 °C, 水解 4~8 小时;

4) 磺化聚合物的 H⁺交换

将上述水解后的离子交换树脂放在 0.5~10mol/L 的 H₂SO₄ 进行 H⁺交换 15~30 小时, 即制得质子交换树脂;

7、如权利要求 1 所述的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂的用途, 其特征是用于制备燃料电池用的质子交换膜。

说明书

聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂、合成方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂，合成方法以及以此树脂制成质子交换膜燃料电池用质子交换膜的用途。

背景技术

近几十年来，燃煤火力发电排放的烟气和燃油汽车尾气给大气造成的污染已成为世界性环境问题，研究能源优化利用和洁净能源开发是 21 世纪能源与环境可持续发展战略的重要组成部分，也是 21 世纪世界经济发展的基础。

氢能具有清洁和取之不尽的优点而被称为 21 世纪的主流能源。质子交换膜燃料电池是利用氢能发电的极佳装置。其有操作温度低、启动快、结构简单、性能好、寿命长及无腐蚀性等一系列优点因而在小型移动电源，特别是在电动车上有着巨大的潜在应用前景，是燃料电池研究的热点。国外预计质子交换膜燃料电池电动车将于 2008 年商业化。

质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心之一。目前世界上主要采用的是美国杜邦公司在 1966 年研制成功的并已商业化的 Nafion[®] 系列全氟质子交换膜 (U.S. Patent: 3,282,875 [1966])。此外还使用的全氟质子交换膜有日本旭硝子公司研制的 Flemion[®] 膜和日本旭化成公司研制的 Aciplex[®] 膜。以上三种全氟质子交换膜都是由含有不同长功能侧链的全氟质子交换树脂制成的。Dow 化学公司在 80 年代初研制成含较短功能侧链的 Dow[®] 全氟质子交换膜 (U.S. Patent: 4,358,412 [1982])。虽然其性能比 Nafion[®]、Flemion[®] 和 Aciplex[®] 膜好，但是其树脂单体合成更复杂，成本更贵，而且寿命不及长侧链膜，这限制其应用前景。

全氟质子交换膜的树脂制备复杂，成本高，并且不易降解，因此目前在世界上有许多公司和研究单位在开发部分含氟质子交换树脂以期降低成本。加拿大 Ballard 公司研制成部分含氟质子交换树脂并由此制成其第三代质子交换膜，树脂主要成分是三氟苯乙烯和其衍生物的共聚物 (U.S. Patent: 5,422,411 [1995]; 5,498,639 [1996]; 5,602,185 [1997]; 5,684,192 [1997]; 5,773,480 [1998])。由此

类树脂制成的膜其优点是具有较高的离子交换容量和水含量，组装成燃料电池测试表明其性能比全氟质子交换膜好，但是其较差的机械强度和膜在脱水时发脆都限制其长时间使用，而且树脂单体合成成本也是较高的。

此外，一些研究者认为某些主链上具有芳香环的聚合物适合于制备质子交换膜燃料电池用质子交换膜。譬如：聚苯并咪唑磷酸树脂、聚醚砜磺酸树脂、聚醚醚酮磺酸树脂以及聚苯硫醚磺酸树脂等。但大多未见其在质子交换膜燃料电池上性能测试结果的报道。

降低质子交换膜厚度有利于提高性能和降低成本，但是膜的机械强度限制厚度的进一步降低。Gore 公司在 80 年代初研制成 Gore-tex® 复合膜，其是将 Nafion® 树脂填充在聚四氟乙烯多孔膜中。虽然四氟乙烯的存在降低膜的导质子能力，但其优异的机械强度可使膜做得更薄从而降低膜电阻、改善膜的水分布，而且成本也大大降低。复合膜研究成了当今质子交换膜燃料电池用质子交换膜研究的热点。Ballard 公司也研究将其树脂填充在聚四氟乙烯多孔膜中制备复合膜 (U.S. Patent: 5,985,942 [1999])。

以上各种质子交换膜燃料电池用质子交换膜除 Nafion® 膜外都没有商业化。研究合适的树脂并降低成本和改善制膜工艺以适应大规模应用的研究仍在继续。吕龙等与本发明同日申请的“三氟苯乙烯类含氟单体，合成方法和用途”发明专利为完成本发明提供了可能。

发明目的

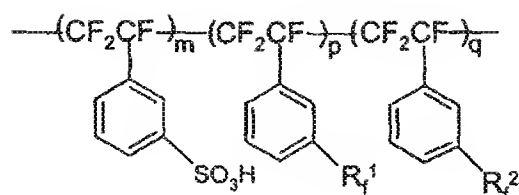
本发明目的是提供一种质子交换膜燃料电池用的成本低但性能佳的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂。

本发明另一目的是提供一种上述新型聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂的合成方法。

本发明目的还提供一种研制用上述树脂制备燃料电池用质子交换膜的用途。

发明内容

本发明提供一种新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂。该树脂系由三种不同结构的三氟苯乙烯类单体聚合而成。从三氟苯乙烯类单体出发，经过单体聚合，聚合物磺化、水解和 H^+ 交换，制得了具有以下结构的聚三氟苯乙烯类含氟质子交换树脂，其结构式如下：



其中 $R_1^1 = \text{H}$ 或 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$, $y = 1, 2, 3, 4, 5$ 或 6 , 如 H 、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 或 C_6F_{13} 等; $R_1^2 = (\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $n = 1, 2, 3$ 或 4 , 如 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 或 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等;
 $m: p: q = 39.2 \sim 7.2: 9.8 \sim 1.8: 1$ 。

质子交换树脂制备步骤如下:

1. 单体的合成

1) 三氟苯乙烯单体 (TFS) 的合成

从易得的三氟溴乙烯出发, 将其转化为锌试剂 $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$, 在催化剂和助催化剂的作用下碘苯与 $\text{CF}_2=\text{CFZnBr}$ 发生偶联反应, 制得三氟苯乙烯单体 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ (TFS)。其中催化剂和助催化剂可以是 $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{PdCl}_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{POPh}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{POPh}_3$ 和 $\text{PdCl}_2/\text{POPh}_3$ 等, $\text{dba} = \text{二亚卡基丙酮基}$ 、 $\text{OAc} = \text{醋酸基}$ 。

2) 间氟烷基三氟苯乙烯单体 (间- $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, $y = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 的合成

从碘苯出发, 在铜粉的作用下, 与 $\text{I}-\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ ($y = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) 反应得到相应的氟烷基苯, 再经硝化, 还原, 重氮化和碘化, 得到相应的间氟烷基碘苯, 然后在在催化剂和助催化剂的作用下与三氟乙烯基锌试剂进行偶联反应, 得到相应的间氟烷基三氟苯乙烯单体 (间- $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$ - $\text{PhCF}=\text{CF}_2$)。

3) 间位 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 取代的三氟苯乙烯单体的合成

从碘苯出发, 在铜粉的作用下, 与 $\text{I}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 反应得到相应的氟烷基苯, 再经硝化, 还原, 重氮化, 碘化得到相应的间位 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 取代的三氟烷基碘苯, 然后在催化剂和助催化剂的作用下与三氟乙烯基锌试剂进行偶联反应, 得到相应的间位取代的三氟苯乙烯单体 $m-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}-\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 。

2. 单体的聚合

选用乳液聚合体系, 采用三氟苯乙烯 ($\text{PhCF}=\text{CF}_2$), $m-\text{R}_1^1\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 和 $m-\text{R}_1^2\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 间三氟苯乙烯衍生物作为聚合单体进行自由基聚合, 聚合最好在氮气

保护下进行。上述单体 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$, $m\text{-R}_f^1\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 和 $m\text{-R}_f^2\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的摩尔比依次为 39.2~7.2; 9.8~1.8; 1。聚合反应温度为 30~70°C; 聚合反应时间为 40~100 小时; 引发剂为过硫酸钾, 其和 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的摩尔比为 2~5: 1000; 乳化剂为 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{Cl}$, 其和 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 的摩尔比是 1: 6~14。其中 $\text{R}_f^1=\text{H}$ 或 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$, $y=1, 2, 3, 4, 5$ 或 6; $\text{R}_f^2=(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $n=1, 2, 3$ 或 4。

3. 聚合物的磺化

将聚合物溶于二氯甲烷中, 在剧烈搅拌下加入磷酸三乙酯和三氧化硫的二氯甲烷的混合溶液进行磺化反应。通过水解, 酸化即制得质子交换树脂。聚合物的离子交换容量也可通过控制磺化时三氧化硫的磺化量来控制。磺化反应中, 上述聚合物以其含有的 TFS 计量, TFS、磷酸三乙酯和三氧化硫的摩尔比为 8~16: 1: 4, 磺化时间 30 分钟~1.5 小时, 磺化反应温度为 30~60°C。

4. 磺化聚合物的水解

磺化聚合物在 10~50% 的一价金属的氢氧化合物水溶液中水解, 得到一价金属离子交换树脂。水解温度 60~80°C, 水解 4~8 小时。所述的一价金属可以是 Li、Na、K 等。此类树脂均可和硫酸进行 H^+ 交换制得质子交换树脂。

5. 磺化聚合物的 H^+ 交换

将水解后的上述离子交换树脂放在 0.5~10mol/L 的 H_2SO_4 进行 H^+ 交换 15~30 小时。即制得质子交换树脂。

本发明的质子交换树脂可以用如下两种方法制备制备质子交换膜: 流延法制备单一膜和减压填充法制备复合膜。

1. 流延法制备单一膜

将本发明的新型质子交换树脂配成 20~60% 的在有机溶剂中溶液, 将此溶液在流延成膜台上流延, 温度控制在 30~80°C。等溶剂挥发完后, 喷水, 起膜, 即制得单一膜。

2. 减压填充法制备复合膜

在一密封容器内盛浓度为 5% 的上述新型质子交换树脂的有机溶剂溶液, 将厚度为 20~70 微米的多孔聚四氟乙烯薄膜绑在用聚四氟乙烯制成的撑圈上, 然后放到溶液中, 下面垫上玻璃薄片, 好使聚四氟乙烯膜接触不到液面。真空泵将密封容器内压力维持在绝压 30~100mmHg, 轻轻晃动密封容器使撑圈从玻璃片

上划下，从而使膜浸入到溶液中。膜很快就变得透明。恢复到常压，浸泡 1 小时，然后取出，凉干。

上述的有机溶剂可以是甲醇、甲苯、四氢呋喃（THF）、N，N-二甲基甲酰胺（DMF）、N，N-二甲基乙酰胺（DMAc）和 N-甲基吡咯烷酮（DMP）等溶剂中

本方法可以比较容易的制备各种性能差异的新型聚三氟苯乙烯类质子交换树脂。新型聚三氟苯乙烯树脂本身含氟碳链结构决定了它有良好的热稳定性、化学惰性以及优良的机械性能，包括抗拉强度和撕裂强度。同时其具有的和 Nafion® 树脂相似的功能化 $(CF_2CF_2)_nOCF_2CF_2SO_2F$ 边链使它具有比聚三氟苯乙烯优良的导质子能力，同时进一步改善了聚合物的结晶性。由于磺化树脂在有机溶剂中，具有良好的溶解能力，这使得此树脂可流延制得单一膜；也可将其溶液浸泡多孔薄膜制得复合膜。

附图说明

附图 1 是由单一膜组装成的单电池的极化曲线，图中曲线分别对应 SP₃、SP₈₁ 和 SP₁₃₁ 树脂制备的单一膜；附图 2 是由 SP₈₁ 树脂制备的复合膜组装成的单电池的极化曲线。极化曲线可以说明此类树脂的电化学性能。极化曲线的纵坐标为单电池的电压，单位为伏特（V）；横坐标为单电池的电流密度，单位为安培每平方厘米（A/cm²）。单电池的测试条件为：电池温度 = 75℃；氢气入口压力 = 0.10MPa，空气入口压力 = 0.12 MPa。

具体实施方式

下述实施例将对本发明作进一步的详细描述，但本发明不限于这些具体实例。实例 1-6 描述了各种单体的制备；实例 7-14 描述了各种聚合物的制备和磺化；实例 15-16 描述了磺化聚合物的水解和 H⁺交换；实例 17-19 描述了燃料电池用复合膜和三合一电极的制备以及测试。

实施例 1 三氟苯乙烯单体的合成

在 10L 的反应瓶中通氮气 30 分钟后，加入 4.8kg DMF，继续通氮气 30 分钟，在搅拌下加入 645g 锌粉。水浴加热至 50℃ 后，通入 BrCF=CF₂，以成滴速度为限，大约耗时 4 小时。冷却反应液至室温，加入 48g Ph₃P 和 33g Pd₂(dba)₃，

搅拌加热到 55°C, 停止加热, 分批加入碘苯, 第一批加 300g, 以后逐次当反应升温又降温到 60°C 时加入, 大约 2 小时加完。反应温度控制在 60°C, 搅拌过夜。然后减压蒸出单体和部分 DMF, 加入等量的冰水到蒸出液, 摇匀, 分层, 下层油状物即为 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 单体, 重新减压蒸出三氟苯乙烯单体, 产率 80%, GC 纯度 99%。

实施例 2 $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在一升的三颈瓶中, 通氮气 1 小时。机械搅拌下加入 1.5kg DMF, 384g 铜, 939g $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 306g $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, 120°C 加热回流搅拌 24 小时。过滤反应液, 乙醚萃取残留固体, 合并滤液。50°C 下用水泵减压抽去 DMF 及其他杂液。100°C 左右收集产品, 产量 626g, 产率 72%, 纯度 98%。

实施例 3 间- NO_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在一升的三颈瓶中加入 137.6g $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 冰水浴, 机械搅拌下加入 19ml 的发烟硝酸和 40ml 的浓硫酸的混酸。控制反应温度在 45°C。第二天反应结束后, 将反应液倒入冰水中, 乙醚萃取有机层, 用 NaHCO_3 溶液洗至中性, 再用无水 MgSO_4 干燥, 最后减压蒸出产品, 产量 134g, 产率 90%。

实施例 4 间- NH_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在 250ml 的三颈瓶中加入 41g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 37ml 浓 HCl , 在 15 分钟内加入 25g 间- NO_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 70°C 下反应 1 小时, 然后冷却过夜。过滤反应液, 滤液用 NaOH 溶液中和, 乙醚萃取, 减压蒸出产品, 产量 19.8g, 产率 84%。

实施例 5 间-I- $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的合成

在 500ml 的三颈瓶中加入间- NH_2 - $\text{Ph}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 10ml 浓 HCl 成盐, 冰浴冷却机械搅拌下滴入 3g NaNO_2 饱和溶液, 半小时后加入 6.6g KI 饱和溶液, 剧烈搅拌 1 小时。加入乙醚分出有机层, 用 NaHCO_3 溶液中和, 干燥后减压蒸馏出产品, 产量 13g, 产率 55%。

实施例6 间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂的合成

在 250mL 的反应瓶中通氮气 30 分钟, 然后加入 80 ml DMF, 继续通氮气 30 分钟, 在搅拌下加入 25g CF₂=CFZnBr、0. 32g Ph₃P 和 0. 22g Pd₂(dba)₃, 搅拌加热到 55°C, 加入 10g 间-I- Ph(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F, 搅拌过夜。减压蒸出单体和部分 DMF, 加入等量的冰水到蒸出液, 摇匀, 分层。下层油状物即为 TFS 单体。重新减压蒸出间-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF 单体, 产量 4. 2g, 产率 45%。

实施例7 PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂和

m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂的聚合

3L 三口烧瓶通 N₂ 30 分钟, 然后加入 1050ml 水和 19g n-C₁₂H₂₅NH₂Cl 乳化剂, 继续通氮气 1 小时; 加热至 50°C, 恒温电磁搅拌; 称取 119g PhCF=CF₂, 43g m-CF₃-PhCF=CF₂ 和 30g 的 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ (三元体系的比例可以调节) 加入烧瓶中, 最后加入 1. 45g 引发剂过硫酸钾, 反应 72 小时; 将聚合后的产物倒入氢氧化钠溶液中, 机械搅拌, 进行破乳, 大约需 10—15 分钟; 布氏漏斗过滤溶液, 先用蒸馏水将产物洗至中性, 然后用甲醇清洗残留的水和低分子量物质, 抽干; 真空烘箱 60°C 烘 24 小时, 得最终产物。聚合产率为 88. 9% 以上。树脂编号为 NS-P₈。其特性粘度 $\eta = 1.336$, 重均分子量 $M_w = 23.3$ 万, 数均分子量 $M_n = 11.5$ 万; 分散系数 $D = M_w/M_n = 2.03$ 。

调节 PhCF=CF₂ 和 m-CF₃-PhCF=CF₂ 的不同重量比例, 聚合反应结果如表一所示:

表一、PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂ 和 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂

聚合反应的反应结果表

编号	M ₁ : M ₂ (w/w)	产量 (g)	产率	核磁 (TFS:m-TFS)	η	分子量 ($\times 10^{-3}$)		
						^b M _w	^c M _n	^d D
NS-P ₃	119:43	—	—	3.8:1	0.625	3.81	1.15	3.31
NS-P ₄	80:29	82	75.2%	4.23:1	0.784	5.21	1.76	2.96
NS-P ₅	119:43	139	85.8%	3.53:1	1.067	11.35	3.09	3.67
NS-P ₆	99:36	120	88.9%	—	1.220	—	—	—
NS-P ₇	119:43	141	87.0%	4.97:1	1.114	2.00	0.84	2.39

NS-P ₉	119:43	138	85.2%	3.75:1	1.556	2.29	1.12	2.06
NS-P ₁₁	119:43	129	79.6%	7.9:1	1.676	2.05	1.05	1.94
NS-P ₁₂	119:43	146	90.1%	4.06:1	1.490	13.71	4.20	3.27
NS-P ₁₃	119:43	146	90.1%	3.57:1	1.597	17.31	4.85	3.57
NS-P ₁₄	119:43	142	87.7%	4.43:1	1.867	18.43	4.98	3.71
NS-P ₁₅	92:33	123	99%	3.9:1		14.47	3.60	4.02

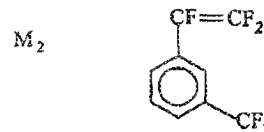
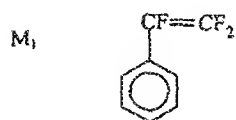
a、聚合产物溶于甲苯中,30°C 恒温水浴;

b、Mw 是重均分子量;

c、Mn 是数均分子量;

d、D 为分散系数即 M_w/M_n ;

e、



实施例 8 PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂ 和

m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 聚合产物的磺化

首先将 15g NS-P₈ 聚合物溶于 130 ml 二氯甲烷中, 加入到磺化反应器中搅拌溶解; 在剧烈搅拌下加入 10g 磷酸三乙酯, 8.7 ml 三氧化硫和 22 ml 二氯甲烷的混合溶液, SO₃ 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1; 约 5 分钟加完, 然后加热回流 1 小时; 过滤, 用 100ml 氯仿洗涤, 最后用去离子冰水冲洗至中性; 磺化产物干燥保存, 磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 2.1 mmolH₂SO₄⁺/(g 树脂), 含水率为 70%。磺化树脂编号为 S-P₈₁。

调节 SO₃ 和 PhCF=CF₂ 的比例, 磺化反应结果如表二所示:

表二、PhCF=CF₂、m-CF₃-PhCF=CF₂ 和 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 聚合产物的磺化结果表

聚合物	η	TFS: m- TFS	编号	聚合 物投 量	SO ₃ : TFS	产 量	离子交 换容量 mmolH ₂ SO ₄ ⁺ /(g 树脂)	含水率
NS-P ₃	0.625	3.8:1	S-P ₃	75g	2.5:1	110	2.38	59~66%
NS-P ₄	0.784	4.23:1	S-P ₄	75g	2.47:1	104	2.35	65~72%

NS-P ₃	1.067	3.53:1	S-P ₃₁	130g	2.45:1	—	2.92	56~66%
NS-P ₇	1.114	4.97:1	S-P ₇₁	15g	2:1	16.7	2.72	42~48%
			S-P ₇₂	15g	2.5:1	17.7	2.93	83~87%
NS-P ₉	1.556	3.75:1	S-P ₉₁	15g	1.8:1	15.8	1.80	29~34%
			S-P ₉₂	15g	2:1	18.2	2.07	40~47%
			S-P ₉₃	15g	2.5:1	17.8	1.90	28~32%
			S-P ₉₄	15g	3.5:1	19g	2.36	51~53%
NS-P ₁₂	1.490	4.06:1	S-P ₁₂₁	15g	2:1	15.8	1.96	63~104%
			S-P ₁₂₂	15g	2.5:1	18g	2.23	88~122%
			S-P ₁₂₃	15g	3:1	18.8	2.37	120%
NS-P ₁₃	1.597	3.57:1	S-P ₁₃₁	15g	2:1	16.6	2.15	58%
			S-P ₁₃₂	15g	2.5:1	17.2	2.38	101%
			S-P ₁₃₃	15g	3:1	17.3	2.33	77~83%
NS-P ₁₄	1.878	4.43:1	S-P ₁₄₁	15g	3:1			
			S-P ₁₄₂	15g	2.5:1	16.5	1.86	13~17%

实施例 9 PhCF=CF₂、m- CF₃- PhCF=CF₂ 和

m-CF₂CF₂ OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的聚合反应

如实施例 7 所示的实验过程和反应条件, 以 m-CF₂CF₂ OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 代替 m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 进行聚合反应。聚合产率为 90%。树脂特性粘度 $\eta = 1.216$, 重均分子量 $M_w = 20.1$ 万, 数均分子量 $M_n = 10.2$ 万; 分散系数 $D = M_w/M_n = 1.97$ 。

实施例 10 PhCF=CF₂、m- CF₃- PhCF=CF₂ 和

m-CF₂CF₂ OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的磺化反应

如实施例 8 所示的实验过程和反应条件进行磺化反应, SO₃ 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1。磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 2.25 mmolHSO₄'/(g 树脂), 含水率为 78%。

实施例 11 PhCF=CF₂、m- C₆F₁₃- PhCF=CF₂ 和

m-(CF₂CF₂)₃OCF₂CF₂SO₂F-PhCF=CF₂ 的聚合反应

如实施例 7 所示的实验过程和反应条件, 以 m- C₆F₁₃- PhCF=CF₂ 代替 m- CF₃- PhCF=CF₂ 进行聚合反应。聚合产率为 82% 以上。树脂特性粘度 $\eta = 1.523$, 重均

分子量 $M_w=27.2$ 万, 数均分子量 $M_n=13.1$ 万; 分散系数 $D=M_w/M_n=2.07$ 。

实施例 12 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 和
 $m\text{-(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 的磺化反应

如实施例 8 所示的实验过程和反应条件进行磺化反应, SO_3 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1。磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 $2.21 \text{ mmolH}_2\text{SO}_4^{+}/(\text{g}$ 树脂), 含水率为 75%。

实施例 13 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 和
 $m\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 的聚合反应

如实施例 7 所示的实验过程和反应条件, 以 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 代替 $m\text{-CF}_3\text{-PhCF}=\text{CF}_2$, 以 $m\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 代替 $m\text{-(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 进行聚合反应。聚合产率为 86% 以上。树脂特性粘度 $\eta=1.301$, 重均分子量 $M_w=22.5$ 万, 数均分子量 $M_n=10.7$ 万; 分散系数 $D=M_w/M_n=2.10$ 。

实施例 14 $\text{PhCF}=\text{CF}_2$ 、 $m\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{-PhCF}=\text{CF}_2$ 和
 $m\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F-PhCF}=\text{CF}_2$ 的磺化反应

如实施例 8 所示的实验过程和反应条件进行磺化反应, SO_3 和聚合物中 TFS 的摩尔比是 2:1。磺化产率大于 90%。树脂离子交换容量为 $2.14 \text{ mmolH}_2\text{SO}_4^{+}/(\text{g}$ 树脂), 含水率为 69%。

实施例 15 磺化聚合物的水解

将 10g 磺化聚合物 S-P₈₁ 加入到 20~40% 的 NaOH 或 KOH 溶液中水解 6 小时, 得到钠或钾离子交换树脂, 水解温度 60~70°C。

实施例 16 磺化聚合物的 H⁺交换

将实施例 15 水解后的离子交换树脂放在 1~6mol/L 的 H_2SO_4 进行 H⁺交换 24 小时, 即制得质子交换树脂。

实施例 17 流延法制备单一膜

将实施例 16 的新型质子交换树脂配成 20% 的 DMF 溶液，将此溶液在流延成膜台上流延，温度控制在 50℃。等溶剂挥发完后，喷水，起膜。膜厚度约 30~50 微米。

实施例 18 减压填充法制备复合膜

在一密封容器内盛将实施例 16 的质子交换树脂配成的浓度为 5% 的甲醇溶液。将厚度为 20~30 微米的多孔聚四氟乙烯薄膜绑在用聚四氟乙烯制成的撑圈上，然后放到溶液中，下面垫上玻璃薄片，好使聚四氟乙烯膜接触不到液面。真空泵将密封容器内压力维持在绝压 50mmHg，轻轻晃动密封容器使撑圈从玻璃片上划下，从而使膜浸入到溶液中。膜很快就变得透明。恢复到常压，浸泡 1 小时，然后取出，凉干。膜厚度约 30~50 微米。

实施例 19 电极制备和性能测试

1. 质子交换膜（单一膜和复合膜）预处理

将膜放在 10% 的 HCl 溶液中浸泡 4 小时以上，再在去离子水中浸泡 2 小时，然后在 60℃ 10% 的 HNO₃ 溶液中浸泡半小时，最后用去离子水洗涤至中性。

2. 三合一电极压制

将预处理后的质子交换膜夹在两张涂有催化剂的碳纸（上海神力科技有限公司提供，面积为 44.9cm²）中间，在 110℃ 和 $1.4 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$ 下压制 2 分钟制得三合一电极。将其加上边框并组装成单电池进行测试。

3. 电池测试

单电池的测试条件为：

电池温度 = 75℃；氢气入口压力 = 0.10MPa，空气入口压力 = 0.12 MPa。

结果表明研制的质子交换树脂制成的质子交换膜在燃料电池中性能表现良好，成本低廉。

01-11-09

说明书附图

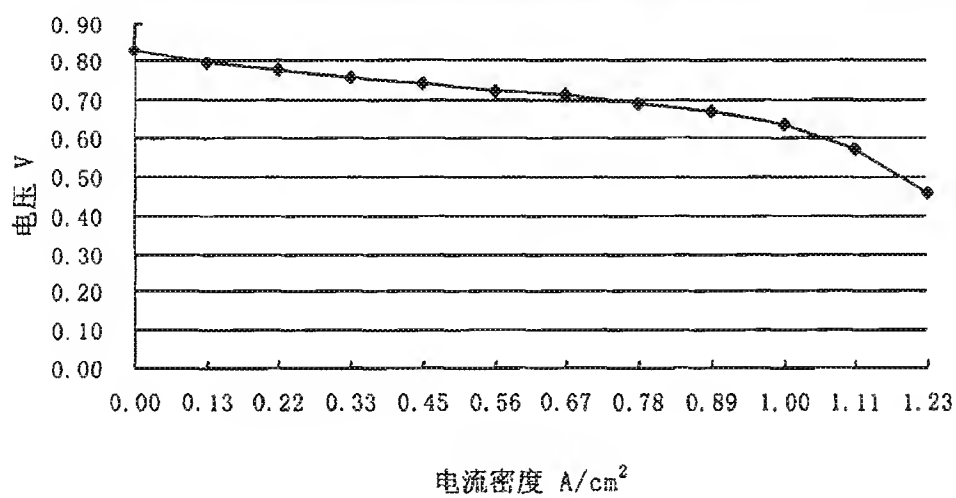


图 1

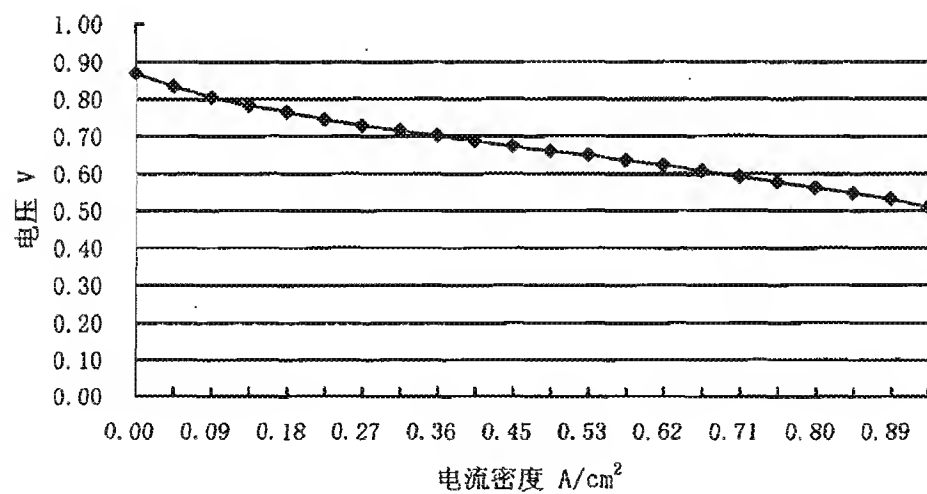


图 2